## **Bibliographic Fields**

## **Document Identity**

(19)【発行国】(19) [Publication Office]日本国特許庁(JP)Japan Patent Office (JP)(12)【公報種別】(12) [Kind of Document]

公開特許公報(A) Unexamined Patent Publication (A)

(11) 【公開番号】 (11) [Publication Number of Unexamined Application] 特開平7-226302 Japan Unexamined Patent Publication Hei 7 - 226302

(43)【公開日】 (43) [Publication Date of Unexamined Application]

平成7年(1995)8月22日 1995 (1995) August 22 days

**Public Availability** 

(43)【公開日】 (43) [Publication Date of Unexamined Application]

平成7年(1995)8月22日 1995 (1995) August 22 days

Technical

(54) 【発明の名称】 (54) [Title of Invention]

抵抗体 RESISTOR

(51)【国際特許分類第 6 版】 (51) [International Patent Classification, 6th Edition]

H01C 7/00 EH01C 7/00 EC08G 61/08 NLGC08G 61/08 NLGH01C 10/30 MH01C 10/30 M【請求項の数】[Number of Claims]

[rumor of Clamb]

【出願形態】 [Form of Application]

OL OL

【全頁数】 [Number of Pages in Document]

4 Filing

【審査請求】 [Request for Examination]

未請求 Unrequested

(21)【出願番号】 (21) [Application Number]

特願平6-15516 Japan Patent Application Hei 6 - 15516

 (22)【出願日】
 (22) [Application Date]

 平成6年(1994)2月9日
 1994 (1994) February 9 days

**Parties** 

**Applicants** 

(71)【出願人】 (71) [Applicant]

【識別番号】 [Identification Number]

 000010098
 000010098

 【氏名又は名称】
 [Name]

アルプス電気株式会社 ALPS ELECTRIC CO. LTD. (DB 69-054-7641)

【住所又は居所】 [Address]

東京都大田区雪谷大塚町1番7号 Tokyo Prefecture Ota-ku Yukigayaotsukamachi 1-7

(71)【出願人】 (71) [Applicant]

【識別番号】 [Identification Number]

 000186094
 000186094

 【氏名又は名称】
 [Name]

小林 四郎 KOBAYASHI, SHIRO

【住所又は居所】 [Address]

宮城県仙台市太白区八木山南1—8—21 Miyagi Prefecture Sendai City Taihaku-ku Yagiyama Minami

1-8-21

**Inventors** 

(72)【**発**明者】 (72) [Inventor]

【氏名】 [Name]

田口 好弘 Taguchi Yoshihiro

【住所又は居所】 [Address]

東京都大田区雪谷大塚町1番7号 アルプス電 Inside of Tokyo Prefecture Ota-ku Yukigayaotsukamachi 1-7

気株式会社内 Alps Electric Co. Ltd. (DB 69-054-7641)

(72)【発明者】 (72) [Inventor]

【氏名】 [Name]

小林 四郎 Kobayashi, Shiro

【住所又は居所】 [Address]

宮城県仙台市太白区八木山南1-8-21 Miyagi Prefecture Sendai City Taihaku-ku Yagiyama Minami

1 - 8 - 21

(72)【発明者】 (72) [Inventor]

【氏名】 [Name]

宇山 浩 Uyama Hiroshi

【住所又は居所】 [Address]

宮城県仙台市太白区郡山6丁目5番7-205 Miyagi Prefecture Sendai City Taihaku-ku Koriyama

6-Chome 5 turn 7 - 205

## Agents

(74)【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】

武 顕次郎 (外2名)

**Abstract** 

(57)【要約】

【目的】

耐湿性に優れた抵抗体を提供する。

【構成】

例えばトリシクロデセン誘導体からのポリマー、 ノルボルネン誘導体からのポリマー、テトラシクロドデセン誘導体からのポリマーなどのように、 繰り返される単位分子構造中に単環または多環を有する環状炭化水素で構成されるポリマー をバインダーとして用いたことを特徴とする。

**Claims** 

【特許請求の範囲】

【請求項1】

繰り返し単位分子構造中に単環または多環を 有する環状炭化水素で構成されるポリマーをバ インダーとして用いることを特徴とする抵抗体。

【請求項2】

請求項1記載において、前記環状炭化水索ポリマーがトリシクロデセン誘導体からのポリマーであることを特徴とする抵抗体。

【請求項3】

請求項1記載において、前記環状炭化水素ポリマーがノルボルネン誘導体からのポリマーであることを特徴とする抵抗体。

【請求項4】

請求項1記載において、前記環状炭化水素ポリマーがテトラシクロドデセン誘導体からのポリマーであることを特徴とする抵抗体。

【請求項5】

請求項 1 ないし 4 記載のいずれかにおいて、前 記環状炭化水素ポリマーの環構造の一部がア ルキルエーテルまたはエステルで置換されてい ることを特徴とする抵抗体。 (74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

[Name]

Takeshi Kenjiro (2 others)

(57) [Abstract]

[Objective]

resistor which is superior in moisture resistance is offered.

[Constitution]

polymer or other like from polymer, tetra cyclododecene derivative from polymer, norbornene derivative from for example tricyclo decene derivative, monocycle orit used polymer which is formed with cyclic hydrocarbon which possesses the polycycle in unit child structure which is repeated as binder it makes feature.

[Claim(s)]

[Claim 1]

resistor which monocycle or uses polymer which is formed with the cyclic hydrocarbon which possesses polycycle in repeat unit molecular structure makes feature as binder and

[Claim 2]

At time of Claim 1 stating, aforementioned cyclic hydrocarbon polymer is polymer from tricyclo decene derivative and resistor, which is made feature

[Claim 3]

At time of Claim 1 stating, aforementioned cyclic hydrocarbon polymer is polymer from norbornene derivative and resistor, which is made feature

[Claim 4]

At time of Claim 1 stating, aforementioned cyclic hydrocarbon polymer is polymer from tetra cyclododecene derivative and resistor, which is made feature

[Claim 5]

resistor. where portion of ring structure of aforementioned cyclic hydrocarbon polymer the alkyl ether or is substituted with ester it states in any which in Claim 1 to 4, makes feature

#### **Specification**

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

#### 【産業上の利用分野】

本発明は、例えば可変抵抗体などに使用する 抵抗体に係り、特に抵抗膜を形成するために使 用するパインダーに関するものである。

## [0002]

## 【従来の技術】

従来の抵抗体は、カーボンブラックなどの導電性物質とフェノール樹脂との混合物をアルミナ 基板やフェノール基板などの絶縁基板上に印刷 して抵抗膜を形成した。

そしてこの抵抗膜上で摺接子を移動させること により、所望の抵抗値を取り出していた。

### [0003]

## 【発明が解決しようとする課題】

ところで従来の抵抗体は、バインダーにフェノー ル系樹脂を使用していたため、抵抗膜の高湿下 での抵抗率の変化が大きく、そのために信頼性 に問題があった。

#### [0004]

これを具体的に説明すれば、後で示す表の比較例にあるように、カーボンブラックの含有率が3.8 体積%の抵抗膜において、40 deg C の乾燥状態から70 deg C の乾燥状態に変化させた場合(30 deg C の温度変化)の抵抗率の変化を測定すると変化率は-1.5%であった。

また、40 deg C の乾燥状態から同温で 95%RH の高湿度状態に移行して 24 時間放置した場合の抵抗率の変化を測定するとその変化率は 6%であり、環境変化にともなう抵抗値の変化、特に湿度に対する特性変化が大であるという欠点を有している。

# [0005]

本発明の目的は、このような従来技術の欠点を 解消し、環境変化にともなう特性変化の少なく、 信頼性の高い抵抗体を提供することにある。

#### [0006]

#### 【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するため、本発明は、例えばトリシクロデセン誘導体からのポリマーなどのよう

#### [Description of the Invention]

#### [0001]

### [Field of Industrial Application]

It is something regarding binder which is used in order this invention relates to resistor which is used for for example variable resistance body etc, to form theespecially resistor film.

## [0002]

## [Prior Art]

conventional resistor, printing blend of carbon black or other electrically conductive substance and phenolic resin on alumina substrate and phenol group board or other insulating substrate, formed resistor film.

desired resistance was removed and by moving sliding contact child on this resistor film.

## [0003]

#### [Problems to be Solved by the Invention]

Because by way conventional resistor had used phenolic resin for binder, changeof resistance under high humidity of resistor film was large, because of thatwas a problem in reliability.

## [0004]

If this is explained concretely, in order for there to be a Comparative Example inchart which shows afterwards, when content of carbon black whenfrom dry state of 40 deg C it changes in dry state of 70 deg C, in the resistor film of 3.8 volume%, change of resistance of (temperature change of 30 deg C) is measured, the change ratio - was 1.5%.

In addition, from dry state of 40 deg C moving to high humidity state of 95%RH with same temperature, when 24 hours it measures change of the resistance when it leaves, change ratio has had deficiency that with 6%, the property change for change and especially humidity of resistance whichaccompanies environmental change is large.

#### [0005

object of this invention cancels deficiency of this kind of Prior Art, the property change which accompanies environmental change is little, it is to offer resistor where reliability is high.

#### [0006]

#### [Means to Solve the Problems]

In order to achieve aforementioned object, it is something to which this invention, polymer or other like from for example に、繰り返し単位分子構造中に単環または多環 を有する環状炭化水素で構成されるポリマーを パインダーとして用いたことを特徴とするもので ある。

#### [0007]

#### 【作用】

本発明でバインダとして使用されるポリマーは 主鎖中に剛直な環状構造を有することにより、 炭化水素系ポリマーとしてはガラス転移点(Tg) が例えば 150 deg C 程度と比較的高く、耐熱性 に優れている。

またこれらのポリマーは炭素原子と水素原子だけで主鎖骨核が構成された飽和炭化水素系ポリマーであるから疎水性を有し、そのために抵抗体の耐湿特性を大幅に向上することができ、特性が安定して信頼性の向上が図れる。

#### [0008]

## 【実施例】

繰り返される単位分子構造中に単環または多環を有する環状炭化水素で構成されるポリマーとしては、例えばトリシクロデセン誘導体からのポリマーなどの多環炭化水素系ポリマーがある。

#### [0009]

このトリシクロデセン誘導体からのポリマー(日本ゼオン社製製品名ZEONEX)は、トリシクロデセンを遷移金属触媒を用いた開環重合(メタセミス重合)で得られるポリマーを、さらにその分子内の二重結合を高圧下で水素添加させて合成した環状構造を有する飽和炭化水素系ポリマーである。

このポリマーの合成反応を示せば下記の通りである。

## [0010]

#### 【化1】

## 【化1】

tricyclo decene derivative, used polymer which is formedwith cyclic hydrocarbon which possesses monocycle or polycycle in repeat unit molecular structure makes feature as binder and.

1995-8-22

## [0007]

## [Working Principle]

As for polymer which is used as binder glass transition temperature (Tg) for example 150 deg Cextent ishigh relatively with this invention by possessing rigid ring structure in main chain, as hydrocarbon polymer is superior in heat resistance.

In addition because these polymer are saturated hydrocarbon polymer where main chain bone core is formed with just carbon atom and hydrogen atom, it possesses hydrophobicity, greatly it improves it to be possible, characteristic stabilizes humidity resistance characteristic of resistor because of that and can assure theimprovement of reliability.

### [0008]

## [Working Example(s)]

There is a polymer or other polycycle hydrocarbon polymer from for example tricyclo decene derivative as polymer which is formed with the cyclic hydrocarbon which possesses monocycle or polycycle in unit childstructure which is repeated.

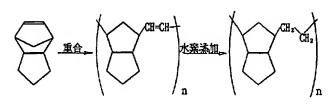
## [0009]

polymer (Nippon Zeon Co. Ltd. (DB 69-054-4911) supplied tradename Zeonex) from this tricyclo decene derivative, tricyclo decene polymer which is acquired with ring opening polymerization (meta 2 miss polymerization) which uses transition metal catalyst, furthermore hydrogenated doing double bond of intramolecular under high pressure, is saturated hydrocarbon polymer whichpossesses ring structure which it synthesizes.

If synthetic reaction of this polymer is shown, below-mentioned sort is.

### [0010]

## [Chemical Formula 1]



Page 5 Paterra Instant MT Machine Translation

#### [0011]

また本発明で使用される単環炭化水素ポリマーとしてノルボルネン誘導体からのポリマー、あるいはこのポリマーの環構造の一部を例えば OCH<sub>3</sub> や OC<sub>2</sub> H<sub>5</sub> などのアルキルエーテルあるいは OCOCH<sub>3</sub> や OCOC<sub>2</sub> H<sub>5</sub> などのエステルなどで置換したものがある。

このポリマーの合成反応を示せば下記の通りであり、前記トリシクロデセン誘導体からのポリマーの合成反応と同様である。

なお、前配置換体の場合、溶剤への溶解性を 高めたり、カーボンブラックの分散性が向上でき るといという特長を有している。

[0012]

【化2】

[化2]

[0011]

In addition polymer, from norbornene derivative or portion of ring structure of this polymer there are some which are substituted with for example OCH<sub>3</sub> and the OC<sub>2</sub> H<sub>5</sub> or other alkyl ether or OCOCH<sub>3</sub> and OCOC<sub>2</sub> H<sub>5</sub> or other ester etc as monocycle hydrocarbon polymer which is used with this invention.

If synthetic reaction of this polymer is shown, with below-mentioned sort, it issimilar to synthetic reaction of polymer from aforementioned tricyclo decene derivative.

Furthermore, in case of aforementioned substituted compound, when it raises the solubility to solvent, can improve dispersibility of carbon black you dislike and 5 have possessed feature.

[0012]

[Chemical Formula 2]

R:OCH<sub>4</sub>, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> OCOCH<sub>3</sub>, OCOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

# [0013]

さらに本発明で使用される三環環状炭化水素ポリマーとしては、テトラシクロドデセン誘導体があり、このポリマーの合成反応を示せば下記の通りである。

[0014]

【化3】

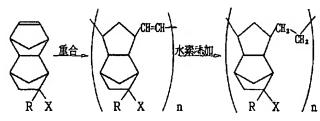
(化3]

[0013]

Furthermore if there is a tetra cyclododecene derivative as three-ring cyclic hydrocarbon polymer which is used with the this invention, shows synthetic reaction of this polymer below-mentioned sort is.

[0014]

[Chemical Formula 3]



R:-CH<sub>3</sub>, X:OCOCH<sub>3</sub>

### [0015]

なお、本発明に係るパインダーを使用して所望の電気抵抗値(例えば  $100K\Omega \sim 1300K\Omega$ )を有する抵抗膜を形成するには、導電性物質であるカーボンブラックを  $5\sim 10$  体積%、好ましくは  $7\sim 9$  体積%程度添加する必要がある。

次に本発明の具体的な実施例について説明する。

#### [0016]

## (実施例 1)

抵抗体用インクペーストを次のような要領で作 成した。

導電性カーボンブラック(ライオンアクゾ社製 製品名ケッチェンブラック EC)と、キシレンに溶解させたトリシクロデセン誘導体からのポリマー(日本ゼオン社製 製品名 ZEONEX)(双環環状構造を有する飽和炭化水素ポリマー)を混合し、3本ロールミルで均一に混練、分散して抵抗体用インクペーストを作成した。

## [0017]

このインクを用いてアルミナ基板上に厚さ約 10  $\mu$  m の抵抗膜を印刷し、250 deg C で 15 分間熱風乾燥した。

この抵抗膜中のカーボンブラックの含有率は 9 体積%で、抵抗値は 300K Ωであった。

#### [0018]

## (実施例 2)

実施例1のトリシクロデセン誘導体からのポリマーの代わりに、ノルボルネン誘導体からのポリマー(単環環状構造を有する飽和炭化水素ポリマー)を使用した以外は実施例1と同様にして抵抗体を作成した。

この抵抗膜中のカーボンブラックの含有率は 9 体積%で、抵抗値は 250KΩであった。

#### [0019]

## (実施例3)

実施例 1 のトリシクロデセン誘導体からのポリマーの代わりに、環構造の一部をエステル(OCOCH<sub>3</sub>)で置換したノルボルネン誘導体からのポリマーを使用した以外は実施例 1 と同様にして抵抗体を作成した。

この抵抗膜中のカーボンブラックの含有率は 9 体積%で、抵抗値は 250K Ωであった。

#### [0015]

Furthermore, using binder which relates to this invention, it forms the resistor film which possesses desired electrical resistance (for example 100K:oa - 1300 K:oa), carbon black which is a electrically conductive substance 5 - 10 volume%, preferably 7~9 volume% extent it is necessary to add.

Next you explain concerning exemplary Working Example of this invention.

## [0016]

## (Working Example 1)

ink paste for resistor was drawn up in next kind of manner.

electrically conductive carbon black (Lion Akzo Co. Ltd. (DB 69-069-3338) supplied tradename Ketjen Black EC) with, it mixed polymer (Nippon Zeon Co. Ltd. (DB 69-054-4911) supplied tradename Zeonex) (saturated hydrocarbon polymer which possesses pair ring ring structure) from tricyclo decene derivative which ismelted in xylene, with 3-roll mill kneading, dispersed in uniform and drew up ink paste for resistor.

## [0017]

It printed resistor film of thickness approximately 10;mu m on the alumina substrate making use of this ink, 15 min hot air drying did with 250 deg C.

As for content of carbon black in this resistor film with 9 volume, as for the resistance they were 300 K:oa.

## [0018]

## (Working Example 2)

Other than using polymer (saturated hydrocarbon polymer which possesses monocycle ring structure) from norbornene derivative in place of polymer from tricyclo decene derivative of Working Example 1, resistor was drawn up with as similar to Working Example 1.

As for content of carbon black in this resistor film with 9 volume%, as for the resistance they were 250 K:oa.

# [0019]

# (Working Example 3)

In place of polymer from tricyclo decene derivative of Working Example 1, other than using polymer from norbornene derivative which substitutes portion of ring structure with ester (OCOCH<sub>3</sub>) resistor was drawn up with as similar to Working Example 1.

As for content of carbon black in this resistor film with 9 volume%, as for the resistance they were 250 K:oa.

#### [0020]

## 【発明の効果】

前記各実施例ならびに従来のフェノール樹脂を 使用した比較例の温度特性ならびに湿度特性 を次の表に示した。

表中の温度特性は 40 deg C の乾燥状態から 70 deg C の乾燥状態に変化させた場合(30 deg C の温度変化)の抵抗率の変化を示す数値、また湿度特性は、40 deg C の乾燥状態から同温で95%RHの高湿度状態に移行して24 時間放置した場合の抵抗率の変化を示す数値である。

# [0020]

## [Effects of the Invention]

Aforementioned each Working Example and temperature characteristic and humidity characteristic of Comparative Example which uses conventional phenolic resin were shown in following chart.

As for temperature characteristic of in the table when from dry state of 40 deg C itchanges in dry state of 70 deg C, as for numerical value, and humidity characteristic whichshow change of resistance of (temperature change of 30 deg C), from dry state of 40 deg C moving to high humidity state of 95% RH with same temperature, 24 hours it is a numerical value which shows change of resistance when it leaves.

## [0021]

[0021]

温度特性(%)湿度特性(%)		
temperature characteristic (%) humidity characteristic (%)	<del></del>	
実施例1	1. 0	0. 7
Working Example 1	1.0	0.7
実施例2	0. 8	1. 5
Working Example 2	0.8	1.5
実施例3	1. 0	2. 0
Working Example 3	1.0	2.0
比較例	1. 5	6. 0
Comparative Example	1.5	6.0

この表から明らかなように本発明の実施例に係る抵抗体は、特に湿度特性が良好で、環境変化に伴う抵抗の変化率が極めて少なく、そのために信頼製の高い抵抗体を提供することができる。

As been clear from this chart, as for resistor which relates to the Working Example of this invention, especially humidity characteristic being satisfactory, change ratio of resistance which accompanies environmental change quite is little, resistor where reliability make is high because of that can be offered.